

TREATMENT OF CRYSTALLIZATION MOTHER LIQUOR OF ALANINE

Patent number: JP11049735
Publication date: 1999-02-23
Inventor: KUMAGAI AKIRA; MIURA SHIGENOBU
Applicant: MUSASHINO KAGAKU KENKYUSHO
Classification:
- international: **B01D61/44; B01D61/46; B01D61/58; C07C227/42; C07C229/08; B01D61/42; B01D61/58; C07C227/00; C07C229/00; (IPC1-7): C07C229/08; B01D61/44; B01D61/46; B01D61/58; C07C227/42**
- european:
Application number: JP19970213362 19970807
Priority number(s): JP19970213362 19970807

Report a data error here

Abstract of JP11049735

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for treating crystallization mother liquor of alanine, by which the crystallization mother liquor of the alanine can be formed into a waste liquid capable of being suitably subjected to a burning treatment without damaging a furnace wall of an incinerator and without generating soot and smoke including air pollutants such as sulfur dioxide and nitrogen oxides. **SOLUTION:** This method for treating crystallization mother liquor of alanine comprises separating impurities such as an alkali component and others from the crystallization mother liquor of the alanine by an electrodialysis. Preferably, the electrodialysis is carried out by introducing the crystallization mother liquor to a room (b), which is one of the rooms between an anion exchange membrane A and a cation exchange membrane C in an apparatus constituted of basic units comprising a bipolar membrane B, the anion exchange membrane A, the cation exchange membrane C and the bipolar membrane B arranged in order, collecting byproducts from the room (a) between the bipolar membrane B and the anion exchange membrane A as a waste material, and collecting an alkaline component (sodium hydroxide) from a room (c) between the cation exchange membrane C and the bipolar membrane B.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-49735

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月23日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 7 C 229/08		C 0 7 C 229/08
B 0 1 D 61/44	5 0 0	B 0 1 D 61/44 5 0 0
61/46	5 0 0	61/46 5 0 0
61/58		61/58
C 0 7 C 227/42		C 0 7 C 227/42
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)		

(21) 出願番号 特願平9-213362

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月7日

(71) 出願人 390022301

株式会社武蔵野化学研究所
東京都中央区京橋1丁目1番1号

(72) 発明者 熊谷 昇

東京都杉並区宮前一丁目16番2号 株式会
社武蔵野化学研究所東京研究所内

(72) 発明者 三浦 重信

東京都杉並区宮前一丁目16番2号 株式会
社武蔵野化学研究所東京研究所内

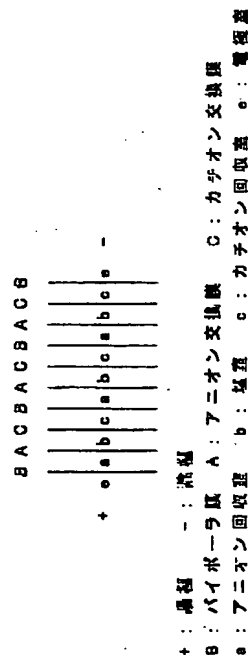
(74) 代理人 弁理士 八田 幹雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 アラニンの晶析母液の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 アラニンの晶析母液を、焼却炉の炉壁を傷めず、二酸化硫黄や窒素酸化物などの大気汚染物質を含む煤煙を発生することなく好適に焼却処分することのできる廃液とすることのできるアラニンの晶析母液の処理方法を提供する。

【解決手段】 アラニンの晶析母液から電気透析により、アルカリ成分とその他の不純物を別々に分離することを特徴とするアラニンの晶析母液の処理方法であり、好ましくは、前記電気透析が、バイポーラ膜B、アニオン交換膜A、カチオン交換膜C、バイポーラ膜Bの順に並んで構成される3室を基本単位とし、該アニオン交換膜Aとカチオン交換膜Cの間の室bにアラニンの晶析母液を導入し、バイポーラ膜Bとアニオン交換膜Aの間の室aに副生成物を回収して廃液とし、カチオン交換膜Cとバイポーラ膜Bの間の室cにアルカリ成分(水酸化ナトリウム)を回収することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 アラニンの晶析母液から電気透析により、アルカリ成分とその他の不純物を別々に分離することを特徴とするアラニンの晶析母液の処理方法。

【請求項2】 前記電気透析が、バイポーラ膜、アニオン交換膜、カチオン交換膜、バイポーラ膜の順に並んで構成される3室を基本単位とし、

該アニオン交換膜とカチオン交換膜の間の室にアラニンの晶析母液を導入し、バイポーラ膜とアニオン交換膜の間の室に副生成物を回収し、カチオン交換膜とバイポーラ膜の間の室にアルカリ成分を回収することを特徴とする、請求項1に記載のアラニンの晶析母液の処理方法。

【請求項3】 前記アニオン交換膜とカチオン交換膜の間の室に導入するアラニンの晶析母液のpHをアンモニアの添加により6.0付近に維持して電気透析を行なうことを特徴とする、請求項1または2に記載のアラニンの晶析母液の処理方法。

【請求項4】 前記電気透析において、アニオン交換膜とカチオン交換膜の間の室に残る脱塩されたアラニンの晶析母液から、さらにアラニンを回収することを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載のアラニンの晶析母液の処理方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、アラニン廃液の処理方法に関する。より詳しくは、アラニンの晶析母液から水酸化ナトリウム等のアルカリ成分とその他の不純物として処分する有機副生成物とを別々に分離し、アラニンおよびアルカリ成分を回収し、該有機副生成物を含む廃液（回収廃液）を焼却処分できるようにするアラニン廃液の処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】通常、アラニンは、以下（1）～（5）の工程に従って合成される。

（1） ラクトニトリルと大過剰のアンモニアからアミノプロピオニトリルを合成する。

（2） 水酸化ナトリウムを添加して、アミノプロピオニトリルを加水分解し、アラニンナトリウムを合成し、同時にアンモニアを除去する。

（3） アラニンナトリウムからイオン交換反応によりナトリウムを除去してアラニンを得る。

（4） 上記（3）の反応液を、濃縮、晶析、乾燥してアラニン製品を得る。ここの晶析の後の母液を第1母液と称する。

（5） 上記第1母液を、さらに濃縮、晶析してアラニン粗結晶を得、上記（4）の晶析に加えて収率を上げる。ここの晶析の後の母液を第2母液と称する。

【0003】ここで、上記（5）の第2母液は不純物を多く含むため、これ以上アラニンを回収することは困難であるので、廃棄処分とする。

【0004】アラニンの合成反応では、イミノジプロピオン酸、乳酸、酢酸、ギ酸などの陰イオン性の有機酸が副生成物として合成される。このため、上記（3）の工程でナトリウムを完全に除去することができず、これら有機酸のナトリウム塩が廃液に含まれている。この廃液を焼却処分とすると、焼却炉内にナトリウムが残るので、焼却炉の炉壁が傷み、寿命が短くなる。また、硫酸等の鉱酸を添加して硫酸ナトリウム等として焼却すると、炉内で熔融した硫酸ナトリウムが出口付近の低温部で堆積して煙道を閉塞し、また、二酸化硫黄や窒素酸化物などの大気汚染物質を含む煤煙が発生するので好ましくない。このため、焼却処分ができず、廃液の処理には別途廃液処理施設を設け、大量の薬品等を用いて処理し、環境汚染物質を除去した後に排出しなければならず、コストがかかることになる。

【0005】また、特開昭57-81443号公報には、上記（2）の工程で得られるアラニンナトリウムを含む水溶液を電気分解した後、ついでアニオン交換膜とカチオン交換膜からなる2室法電気透析により、アラニンとその他の有機酸の塩とを分離する方法が記載されている。上記公報に記載の方法では、確かにアラニンの晶析収率は向上するが、電気透析によりアラニンと分離された、その他の有機酸の塩を含む廃液側にナトリウムが残るため、上述したと同様に、該廃液をそのまま簡単な方法で処理することができないものであった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、アラニンの晶析母液を、焼却炉の炉壁を傷めず、二酸化硫黄や窒素酸化物などの大気汚染物質を含む煤煙が発生することなく、また焼却炉の煙道を閉塞することなく、好適に焼却処分することのできる廃液とすることのできるアラニンの晶析母液の処理方法を提供するものである。

【0007】また、本発明の他の目的は、アラニンの晶析母液からリサイクル使用が可能な水酸化ナトリウム等のアルカリ成分やアラニン成分を回収し、残った副生成物を含む晶析母液をそのまま廃液として焼却処分することのできるアラニンの晶析母液の処理方法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を解決すべくアラニンの晶析母液の処理方法につき鋭意検討した結果、バイポーラ膜とアニオン・カチオン交換膜を組み合わせる使用することにより、電気透析により有機酸の塩として分離することなく、水酸化ナトリウム（アルカリ成分）と有機酸（酸成分）に別々に分離でき、このうち廃棄処分される有機酸の副生成物を含む廃液中にはナトリウム等のアルカリ成分や鉱酸等の添加物が含まれていないため、該廃液をそのまま焼却処分に付すことができることを見出し、本発明を完成するに至った。

たものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明に係るアラニンの晶析母液の処理方法は、アラニンの晶析母液から電気透析により、アルカリ成分とその他の不純物を別々に分離することを特徴とする。

【0010】本発明に用いることのできるアラニンの晶析母液には、上述した(1)～(5)の工程によりアラニンを合成する過程で生じる、上記(4)および(5)の晶析の後の母液である第1母液および第2母液の少なくとも一方の母液を用いることができる。好ましくは上記(5)の晶析工程を省くべく、第1母液を用いるのが望ましい。

【0011】本発明に用いることのできる電気透析法としては、アラニンの晶析母液からナトリウム等のアルカリ成分と、その他の不純物、すなわち、アラニンの合成反応で副生成されるイミノジプロピオン酸、乳酸、酢酸、ギ酸などの陰イオン性の有機酸とを、該有機酸の塩としてではなく別々に分離することができるものであれば、特に制限されるものではなく、例えば、下記(a)～(d)に例示するような、バイポーラ膜とアニオン・カチオン交換膜とを適当に組み合わせてなる各種の電気透析法を利用することができる。ここで、バイポーラ膜とは、アニオン交換膜とカチオン交換膜とが接合された構造をしており、電気透析に供する際には、該バイポーラ膜のアニオン交換膜側を陽極(+)側に、該バイポーラ膜のカチオン交換膜側を陰極(-)側にして使用されるものである。

【0012】(a) 陽極(+)側から陰極(-)側に向けて、バイポーラ膜とカチオン交換膜の順に交互に並んで構成される2室を基本単位とする2室式バイポーラ膜電気透析においては、バイポーラ膜のカチオン交換膜側とカチオン交換膜とで形成された室にアラニンの晶析母液を導入し、直流電圧を流して電気透析を行うことで、アラニンの晶析母液中の陽イオン性のナトリウム成分とアラニン成分がカチオン交換膜を透過して、バイポーラ膜のアニオン交換膜側とカチオン交換膜とで形成された室に移動し、水酸化ナトリウムおよびアラニンとして回収される。回収された水酸化ナトリウムおよびアラニンは、上記(2)の工程に戻して共にリサイクル使用される。また、上記アラニンの晶析母液よりナトリウム成分およびアラニン成分を分離、回収した残りの母液は、そのまま廃液として焼却処分される。この透析法は、本発明の第1の目的である、廃液処理の目的を満足するものであり有効であるが、ナトリウムが優先的に移動した後は電導度が低下し、アラニンの回収率は低くなる。

【0013】(b) 陽極(+)側から陰極(-)側に向けて、バイポーラ膜とアニオン交換膜の順に交互に並んで構成される2室を基本単位とする2室式バイポーラ

膜電気透析においては、バイポーラ膜のアニオン交換膜側とアニオン交換膜とで形成された室にアラニンの晶析母液を導入し、直流電圧を流して電気透析を行うことで、アラニンの晶析母液中のイミノジプロピオン酸、乳酸、酢酸、ギ酸などの陰イオン性の有機酸成分がアニオン交換膜を透過して、バイポーラ膜のカチオン交換膜側とアニオン交換膜とで形成された室に移動し、不純物として除去される。除去された不純物としての有機酸副生成物は、そのまま廃液として焼却処分される。残ったナトリウム成分とアラニン成分を含むアラニンの晶析母液は、上記(2)の工程に戻して共にリサイクル使用される。この透析法も上記(a)と同様に本発明の第1の目的である、廃液処理の目的を満足するものであり有効であるが、上述したような透析条件のみではアラニン成分もイオンに解離しているために、アニオン交換膜を透過して除去されるため、アラニンの回収率は低くなる。

【0014】(c) 陽極(+)側から陰極(-)側に向けて、バイポーラ膜、カチオン交換膜、カチオン交換膜、バイポーラ膜の順に膜を並べて構成される3室を基本単位とする3室式バイポーラ膜電気透析においては、陽極(+)側のバイポーラ膜のカチオン交換膜側とカチオン交換膜とで形成された室にアラニンの晶析母液を導入し(好ましくは循環システムにより系内の母液を循環し)、直流電圧を流して電気透析を行う。

【0015】これにより、アラニンの晶析母液中の陽イオン性のナトリウム成分とアラニン成分がカチオン交換膜を透過して、カチオン交換膜とカチオン交換膜で形成された室(アラニン回収室)に移動する。さらに、該アラニン回収室に移動してきたナトリウム成分とアラニン成分のうち陽イオン性の強いナトリウム成分が優先的にカチオン交換膜を透過して、カチオン交換膜とバイポーラ膜のアニオン交換膜側とで形成された室(ナトリウム回収室)に移動し、水酸化ナトリウムとして回収される。

【0016】かかる透析操作を、ナトリウムがナトリウム回収室まで移動し、アラニンの晶析母液を導入した室およびアラニン回収室の電導度が低下し、それぞれが別々に分離されるまで継続する。

【0017】その後、ナトリウム回収室に分離され回収された水酸化ナトリウムは、上記(2)の工程に戻してリサイクル使用される。また、アラニン回収室に分離され回収されたアラニンは、使用した母液に応じて、第1母液であれば上記(4)の工程の晶析前に、第2母液であれば上記(5)の工程の晶析前に戻してリサイクル使用することができる。一方、上記アラニンの晶析母液よりナトリウム成分およびアラニン成分を分離、回収した残りの母液は、そのまま廃液として焼却処分される。

【0018】(d) さらに好ましい形態として、陽極(+)側から陰極(-)側に向けて、バイポーラ膜、アニオン交換膜、カチオン交換膜、バイポーラ膜の順に膜

を並べて構成される3室を基本単位とする3室式バイポーラ膜電気透析において、該アニオン交換膜とカチオン交換膜の間の室(塩室)にアラニンの晶析母液を導入し(好ましくは循環システムにより系内の母液を循環し)、直流電圧を流して電気透析を行う。

【0019】これにより、アラニンの晶析母液中の陽イオン性のナトリウム成分はカチオン交換膜を透過して、陰極(-)側のバイポーラ膜のアニオン交換膜側とカチオン交換膜で形成された室(ナトリウム回収室)に移動し、水酸化ナトリウムとして回収される。一方、アラニンの晶析母液中のイミノジプロピオン酸、乳酸、酢酸、ギ酸などの陰イオン性の有機酸成分はアニオン交換膜を透過して、アニオン交換膜と陽極(+)側のバイポーラ膜のカチオン交換膜側とで形成された室に移動し、不純物として除去される。

【0020】かかる透析操作を、ナトリウムがナトリウム回収室まで移動し、アラニンの晶析母液を導入した室の電導度の低下を目安として、それぞれが別々に分離されるまで継続する。

【0021】その後、ナトリウム回収室に分離され回収された水酸化ナトリウムは、上記(2)の工程に戻してリサイクル使用される。また、アニオン交換膜とカチオン交換膜の間の室に残ったアラニン成分を含む脱塩されたアラニンの晶析母液は、使用した母液に応じて、第1母液であれば上記(4)の工程の晶析前に、第2母液であれば上記(5)の工程の晶析前に戻してリサイクル使用することができる。一方、バイポーラ膜のカチオン交換膜側とアニオン交換膜で形成された室に分離され不純物として除去された有機酸副生成物は、そのまま廃液として焼却処分される。

【0022】さらに、上記(d)の電気透析法では、アニオン交換膜とカチオン交換膜の間の室(塩室)に導入するアラニンの晶析母液のpHをアンモニアの添加により、アラニンの等電点である6.0付近(pH5.5~6.5の範囲であれば所期の効果を奏することができる)に維持して電気透析を行なうことにより、塩室でのアラニンの回収率と、ナトリウム回収室でのナトリウムの回収率を共に向上することができる。これは、晶析母液のpHをアラニンの等電点である6.0付近にすることで、アラニンが電場の影響を受け難くなるためである。

【0023】また、上記に例示した(a)~(d)のいずれにおいても、副生成物である有機酸を含む廃液は、焼却処分できるものであるが、ボイラー付きの焼却炉であれば、該廃液を燃料として、より有効利用することもできる。さらに、電気透析により脱塩されてなるアラニン成分を含む分離液若しくはアラニンの晶析母液は、不純物が除かれているので、晶析前の工程に戻すことができ、製品収率が上がる。更に好ましくは、第1母液を用いて晶析前の上記(4)の工程に戻すことにより、上記

(5)の晶析工程を省略することができ、アラニンの合成工程を簡略化することもできる。

【0024】以上は、バイポーラ膜電気透析法によるナトリウムと有機酸の分離、好ましくは上記(d)の3室式バイポーラ膜電気透析法の導入により、はじめて簡単に達成できるものである。なお、本発明に用いることのできるバイポーラ膜電気透析法に関しては、特に制限されるものではなく、ましてや上記に例示した基本単位(セル)の構成に限定されるべきものではなく、電気透析に関する従来既知の技術が幅広く適用できるものであり、電気透析装置や設備に用いられる各種構成などを適宜組み合わせるなどして利用することができ(例えば、それぞれの膜の材質、強度等の特性、有効膜面積、厚さ、使用枚数(セル数)、セルの構成、電極の材質、電気透析槽の構造や具備する各種部材の構成など、循環・回収システム内の配管や液体輸送器、貯蔵槽等の構造や各種部材の構成など)、また動作条件(例えば、アラニンの晶析母液など各室内の溶液の温度、pH、濃度、電極液、印加電流・電圧等)等に関し、適宜決定することができる。

【0025】

【実施例】本発明に関し、実施例を挙げてより詳細に説明する。尚、以下に具体的に例示する各実施例では、上記(d)で説明した3室式バイポーラ膜電気透析法により電気透析を行うべく、図1に概略的に表したような、陽極(+)側から陰極(-)側に向けて、バイポーラ膜B、アニオン交換膜A、カチオン交換膜C、バイポーラ膜Bの順に膜を並べて構成される3室を基本単位(セル)とし、これを3セル分配置した3室式バイポーラ膜電気透析装置を使用した。さらに、3室を基本単位とするセルでは、陽極(+)側のバイポーラ膜Bとアニオン交換膜Aとで形成された室をアニオン回収室aとし、アニオン交換膜Aとカチオン交換膜Cとで形成された室を塩室bとし、カチオン交換膜Cと陰極(-)側のバイポーラ膜Bとで形成された室をカチオン回収室とし、両端の陽極(+)および陰極(-)が設けられている室を電極室eを配置した構成となっている。

【0026】実施例1

アラニン	140	g/L
イミノジプロピオン酸	46	g/L
乳酸	38	g/L
酢酸	51	g/L
ナトリウム	12	g/L
pH5.0	電導度20mS/cm(30℃)	

本実施例では、アラニンの晶析母液として、上記に示した組成を有する水溶液を使用した。また、図1に示した電気透析装置のアニオン回収室a側には初期電導率を上げるために1N硫酸ナトリウム水溶液を、カチオン回収室c側には1N水酸化ナトリウムを、電極室eには1N硫酸ナトリウム水溶液を使用した。電極(+/-)には

Ti/Pt板を使用し、液温30℃として、上記水溶液（アラニンの晶析母液）を各塩室bに循環し、18Vの定電圧として直流電圧を流してバイポーラ膜電気透析装置の運転を行い、電気透析処理を行なった。運転中は塩室bから水が移動するため、塩室bの液量が常に一定となるように水を添加してコントロールした。これにより塩室bのpHは継時的に降下し、塩室bの水溶液の電導度が1.3mS/cmに達したところで電気透析を終了したときは、塩室bの水溶液のpHは4.0に達した。このときの塩室bの水溶液の組成は、

アラニン	120	g/L
イミノジプロピオン酸	5.4	g/L
乳酸	2.1	g/L
酢酸	2.9	g/L
ナトリウム	0.3	g/L

pH5.0 電導度20mS/cm(30℃)
であり、アラニンの回収率は86.0%であった。酸成分の除去率はイミノジプロピオン酸88.3%、乳酸94.6%、酢酸94.2%であった。また、カチオン回収室cでのナトリウムの回収率は97.5%であった。

【0027】このことから、アラニンの晶析母液中のナトリウム成分はカチオン交換膜Cを透過して、カチオン回収室cに移動し、一方、アラニンの晶析母液中のイミノジプロピオン酸、乳酸、酢酸の有機酸成分はアニオン交換膜Aを透過して、アニオン回収室aに移動し、アルカリ成分と有機酸成分とが別々に分離できていることが確認できた。

【0028】実施例2

実施例1で使用したものと同一組成のアラニンの晶析母液を、28%アンモニア水でpH6.0に調整し、図1に示した実施例1と同様の構成を有する3室式バイポーラ膜電気透析装置の各塩室bに循環し、バイポーラ電気透析処理を行なった。

【0029】本実施例では、電気透析の途中で塩室bのpHが常に6.0となるように28%アンモニア水を添加してコントロールした以外は、実施例1と同じ運転条件とした。塩室bの電導度が1.3mS/cmに達したところで電気透析を終了した。このときの塩室水溶液の組成は、

アラニン	132	g/L
------	-----	-----

イミノジプロピオン酸	5.2	g/L
乳酸	2.1	g/L
酢酸	2.9	g/L
ナトリウム	0.1	g/L

であり、アラニンの回収率は94.0%であった。酸成分の除去率はイミノジプロピオン酸88.8%、乳酸94.6%、酢酸94.4%であった。また、カチオン回収室cでのナトリウムの回収率は99.2%であった。

【0030】このことから、アラニンの晶析母液中のナトリウム成分はカチオン交換膜Cを透過して、カチオン回収室cに移動し、一方、アラニンの晶析母液中のイミノジプロピオン酸、乳酸、酢酸の有機酸成分はアニオン交換膜Aを透過して、アニオン回収室aに移動し、アルカリ成分と有機酸成分とが別々に分離できていることが確認できた。

【0031】

【発明の効果】本発明により、アラニンの晶析母液から、アルカリ成分（水酸化ナトリウム）とイミノジプロピオン酸、乳酸、酢酸等の有機酸の副生成物を別々に分離することができるため、リサイクル使用が可能な水酸化ナトリウム等のアルカリ成分やアラニン成分の回収率を上げることができ、晶析前の工程に戻すことでリサイクルすることができるほか、回収し取り除いた有機酸の副生成物を廃液として、焼却炉の炉壁を傷めず、二酸化硫黄や窒素酸化物などの大気汚染物質を含む煤煙を発生することなく、また焼却炉の煙道を閉塞することもなく、好適にそのまま焼却処分することができる。

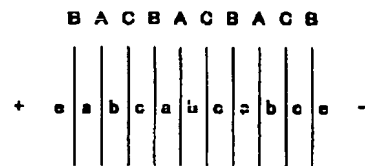
【図面の簡単な説明】

【図1】 本実施例で使用したバイポーラ膜、アニオン交換膜、カチオン交換膜、バイポーラ膜の順に膜を並べて構成される3室を基本単位とする3室式バイポーラ膜電気透析装置の各膜と該膜により形成された室の構成（配置）の一例を概略的に表した図面である。

【符号の説明】

+…陽極（板）、
…バイポーラ膜、
C…陽イオン交換膜、a…アニオン回収室、
b…塩室、c…カチオン回収室、
e…電極室、
-…陰極（板）、
A…陰イオン交換膜、
B…陰イオン交換膜、

【図1】



⊕ : 陽極 ⊖ : 陰極

B : バイポーラ膜 A : アニオン交換膜 C : カチオン交換膜

a : アニオン回収室 b : 塩室 c : カチオン回収室 e : 電極室